CBM. Dergana
1ère année médecine

Module de Chimie :

2ème EMD

Lyma Ouaras
Délégué de la "F"

① - La thermochimie :

- Déf :

La thermodynamique chimique : l'étude des échanges des "E(s)" ou chaleur qui accompagnent les changements d'état et les réact°(s) chi(s).

Le 1er principe de la T-dynamique

Toutes énergies obtenues lors d'une transformat° se conservent.

• Système et milieu :

① - système fermé : échange la chaleur mais n'échange pas de matière (moteur)

② - système ouvert : échange de la chaleur + de la matière.

③ - système isolé : n'échange ni de matière ni de chaleur.

Remarque :

Cet échange d'"E" se fait soit sous forme de chaleur "Q" ou sous forme d'un travail "w" ou bien sous les 2 formes à la fois.

• On étudie l'"E" des r°(s) chimiques suivants les facteurs : T, P ou V

Alors : l'"E" porte un nom particulier :

* "V" = cste : energie interne "U"
  tq : $U = W + Q$

* "P" = cste : energie = Enthalpie (H)
  tq : $H = U + pV$

* "T" = cste et "P" = cste : Enthalpie libre (G)
  (tq : G =)

- **Etat ; variable d'état et fonct° d'état :**

- L'état est décrit par les valeurs que prennent un ensemble de variable appelé variable d'état liées par des équations = équations d'état.

Expl : un système à l'état gazeux est caractérisé essentiellement par la "T" ; "V" et (P) qui sont des variables d'état ~~(qui dépend de la matière)~~ reliées par l'équa° des gaz parfaits :

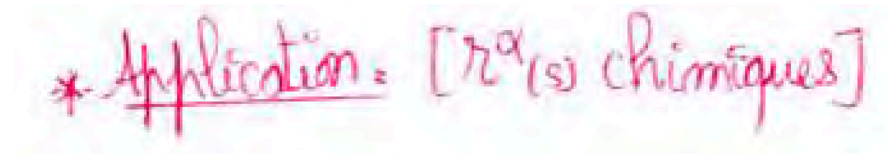
$PV = nRT$ ⟹ Equation d'état.

- Parmi les variables on a :
  - Des vari. intensives : indépendantes de la quantité de matière
    exp : P, T ; C ....
  - Des vari. extensives : dépendantes de la quantité de matière.
    exp : masse ; volume ; "n" ; "d".

- Si l'"E" ne varie pas lorsque la transformat° est obtenue par plusieurs chemains, on dit que cette "E" est une fonct° d'état :
elle dépend que de l'état initial et final.

Exp : U : fonct° d'état parceque :
$\Delta U = U_f - U_i$

W = n'est pas une fonct° d'état.



* Application : [R^α(s) chimiques]

$$aA + bB + \dots \longrightarrow cC + dD + \dots$$

Etat initial (Réactifs) — Etat final (Produits).

- Déterminer la chaleur de cette R^α à p = cste : (ΔH°_R) → ° : conditions standards ; H : Enthalpie ; R : Réact°

* La loi de Hess :

tq : ΔH°_f : Energie (Enthalpie) de formation standard du corps composé.

condit°(s) standards :	P = 1atm	V = 22,4 l	T = 25 °C T = 25 + 273 K°
condition(s) normales :	P = 1atm	T = 0 °C T = 0 + 273 K	V = 22,4 l

$$\Delta H^\circ_R = [c \times \Delta H^\circ_f(C) + d \times \Delta H^\circ_f(D) + \dots] - [a\,\Delta H^\circ_f(A) + b\,\Delta H^\circ_f(B) + \dots]$$

Att !

- Si $\Delta H^\circ_R > 0 \Rightarrow$ Absorpt° de la chaleur (R^α endothermique)
- Si $\Delta H^\circ_R < 0 \Rightarrow$ Dégagement de la " (R° exothermique)
- Si $\Delta H^\circ_R = 0 \Rightarrow R^\circ$ Athermique

Remarque :

ΔH°_f (corps simple) = 0

$1\,J = Pa \cdot m^3$

$1\,atm = 1{,}013 \times 10^5\,pa$

$1\,cal = 4{,}18\,J$

• **L'entropie (S)** : c'est une energie qui décrit le degré du désordre d'un système : Désordre ↑ ⇒ S ↑

$$S = \frac{Q}{T}$$

Expl :

liquide —vaporisat°→ gazeux

$\Delta S = S_f - S_i$

$\Delta S = S_g - S_l$

$\Delta S > 0$

Sachant que : $S_l < S_g$

Remarque : (S) est une fonct° d'état.

*** Application du (ΔS_R°) dans une r° chimique** :

- On applique la loi de Hess pour déterminer la ΔS_R°

Remarque :

ΔS_f° (corps simple) $\neq 0$

Att !!

$S_f^\circ = 0$ à "0" absolu

$T = 0\ K^\circ = -275\ C^\circ$

• **L'enthalpie libre standard (G°)** :

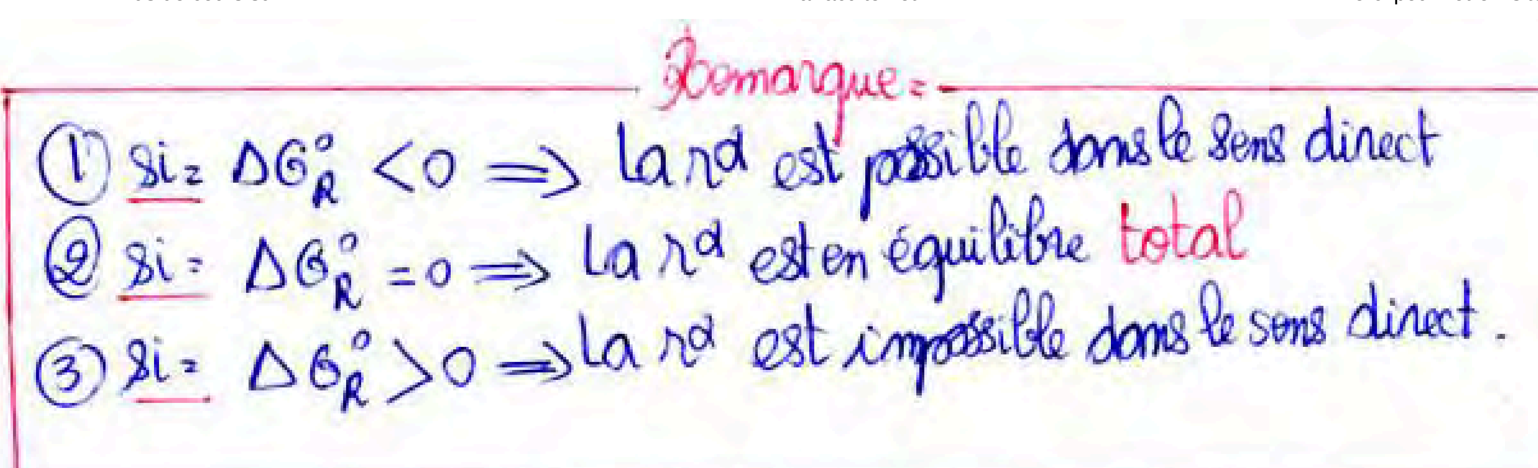
Rappel :

$G^\circ = H^\circ - TS^\circ$

- Pour une r° : $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$

Objectif : L'enthalpie libre est une "E" qui permet de prévoir la spontanéité d'une r° [si elle est possible / non]




Remarque :

① si : $\Delta G^\circ_R < 0 \Rightarrow$ la r^d est possible dans le sens direct

② si : $\Delta G^\circ_R = 0 \Rightarrow$ La r^d est en équilibre total

③ si : $\Delta G^\circ_R > 0 \Rightarrow$ la r^d est impossible dans le sens direct.

- Déterminat^o de la chaleur à "V" = cste $[Q_V = \Delta H^\circ_R]$.

$$H = U + PV$$

À condit^o que : les composés soient des gaz

Donc : $PV = nRT \Rightarrow H = U + nRT$

- Pour une r^d réalisée dans des condit^o(s) standards :

$[\Delta H^\circ_R = \Delta H_R]$ Faux

$$\Delta U^\circ_R = \Delta H^\circ_R - \Delta n RT$$

sachant que : Δn est déterminée par la loi de Hess

$$\Delta n = \sum n \begin{pmatrix} \text{produits} \\ \text{gazeux} \end{pmatrix} - \sum n \begin{pmatrix} \text{réactifs} \\ \text{gazeux} \end{pmatrix}$$

Exemple : $CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(l)}$

$\Delta n = (1 + 0) - (1 + 2) = -2$ moles

↳ pour H_2O = liquide

- L'énergie de liaison : [le composé doit être gazeux]
  ↳ inter-atomique



Exemples : **Exp ① :** $2H_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ(H-H)} H_{2(g)}$

$\Delta H^\circ(H-H)$ = Energie de la liaison (H-H)

On trouvera : $\Delta H^\circ(H-H) < 0$ [énergie de format°]

Information :

- Energie de liaison > 0 ⟹ format°
- Energie de liaison < 0 ⟹ dissociat°

Expl ② : $H_{2(g)} \longrightarrow 2H_{(g)}$ $E(H-H) = \Delta H^\circ(H-H) > 0$

↳ Energie de dissociat° / rupture.

Exp ③ : $C_{(g)} + 2O_{(g)} \xrightarrow{2\Delta H^\circ(C=O)} CO_{2(g)}$ O = C = O 2 liaisons de type (C=O)

$C_{(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(CO_2)} CO_{2(g)}$

Remarque :

Pour un cycle : $\sum \Delta H = 0$

Solide → fusion → liquide → vapdisat° → gaz
liquide ← Solidificat° ← ; gaz → condensat° → liquide
Solide → sublimat° → gaz
gaz → sublimat° inverse → Solide

Exp ④ :

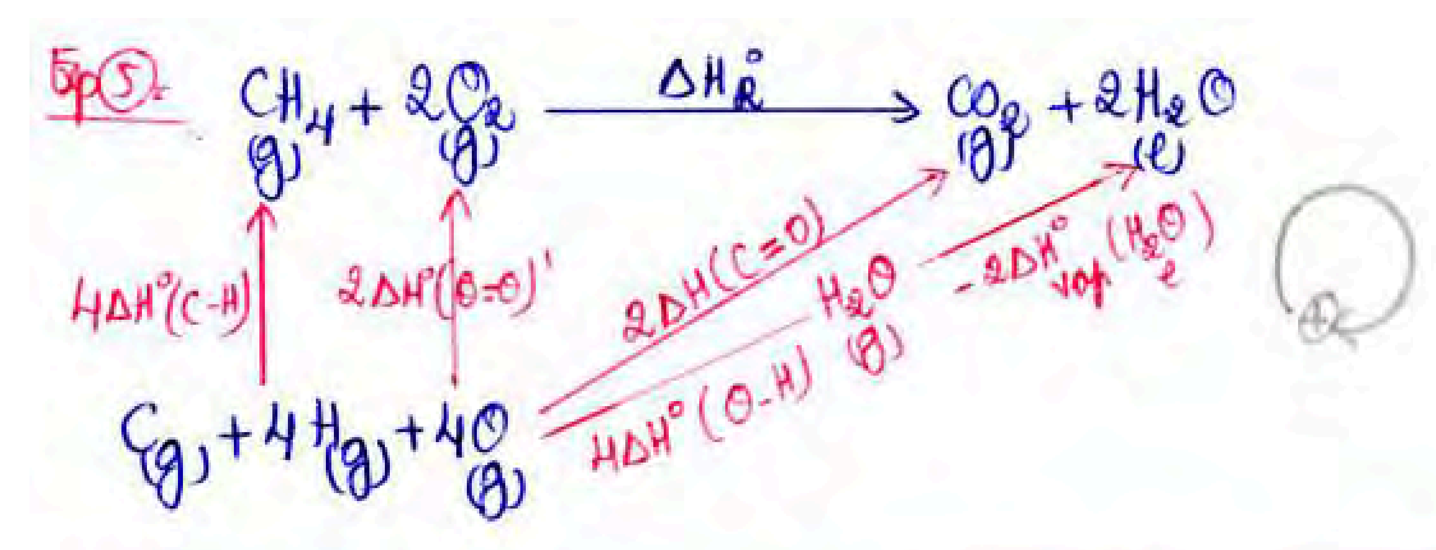
$1H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ(H_2O)} H_2O_{(l)}$ [Format° de l'eau]

$1\Delta H^\circ(H-H)$; $\frac{1}{2}\Delta H^\circ(O=O)$; $\Delta H_{vaporisat°}(H_2O_{(l)})$

$2H_{(g)} + 1O_{(g)} \xrightarrow{2\Delta H^\circ(O-H)} H_2O_{(g)}$ [Format° de liaison]

- on choisit un sens (↻) pour sommer :

$$-2\Delta H^\circ(O-H) + \frac{1}{2}\Delta H^\circ(O=O) + \Delta H^\circ(H-H) + \Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) + \Delta H_{vap}(H_2O_{(l)}) = 0$$



$$\Delta H_R^\circ + 4\Delta H^\circ(C-H) + 2\Delta H^\circ(O=O) - 2\Delta H^\circ(C=O) - 4\Delta H^\circ(O-H) + 2\Delta H^\circ_{vap} = 0$$

• Influence de la Température sur l'enthalpie :

- si la (T) d'une rᵈ varie, la chaleur échangée varie aussi.
- Pour déterminer la nouvelle chaleur $(Q_p) = \Delta H_R^\circ$ on utilise la loi de Kirschoff. $[T_f > T_i]$

Sachant que :

ΔC_p = variation de la capacité calorifique

$$\Delta C_p = \sum n C_p(\text{produits}) - \sum n C_p(\text{Réactifs})$$

La loi de Kirschoff :

$$\Delta H_R^\circ(T_f) = \Delta H_R^\circ(T_i) + \Delta C_p \times \Delta T$$
$$= \Delta H_R^\circ(T_i) + \Delta C_p [T_f - T_i]$$

- L'équilibre chimique -

Définition :

C'est une r° qui peut se faire en 2 sens.

$$aA + bB + \dots \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} cC + dD + \dots$$

① sens direct et ② sens indirecte / inverse.

Remarque :

Lorsque le système est en équilibre, on dit que les constituants vérifient la loi ~~d'action~~ d'act° de masse.

①. Cas d'un équilibre liquide. (tous les constituants sont liquides!)

$$K_C = \frac{\pi\,[\text{Produits}]^{\text{coeff}}}{\pi\,[\text{Réactif}]^{\text{coeff}}}$$

tq : K_C = constante d'équilibre des consentrations.

Rappel :

$[\cdot] = C = \frac{n}{V}$ tq : $n = \frac{m}{M}$

②. Cas des composés gazeux :

$$K_P = \frac{\pi\, P(\text{Produits})^{\text{coeff}}}{\pi\, P(\text{Réactifs})^{\text{coeff}}}$$

(Pression finale) / (Pression initiale)

tq : K_P = constante d'équilibre de pression

Applicat° : V = cste = fixe

P_T = Pression totale = ΣP_i → pression partielle

exemple : $P_A \leftarrow A$, $P_B \leftarrow B$, $C \rightarrow P_C$, $D \rightarrow P_D$

$PV = nRT$ sachant que :

pour un gaz i : $P_i \cdot V = n_i RT$

et P_t : $P_T \cdot V = n_T RT$ } ---- (*)

tq : $n_T = \Sigma n_i$



De (*) : $\frac{P_i}{P_T} = \frac{n_i}{n_T} \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n_T} \times P_T$

$\frac{n_i}{n_T} = x_i$ = fract° molaire.

$\sum x_i = 1 = 100\%$.

Remarque :

On peut exprimer K_c pour un gaz :

- pour un gaz i : $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = [i] RT$

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d \times \dots}{P_A^a \times P_B^b \times \dots} = \frac{([C]RT)^c \times ([D]RT)^d \times \dots}{([A]RT)^a \times ([B]RT)^b \times \dots}$$

$$K_p = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} \times \frac{(RT)^{c+d+\dots}}{(RT)^{a+b+\dots}} = K_c \times (RT)^{(c+d+\dots)-(a+b+\dots)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

- **Équilibre homogène :**

- Un équilibre entre des constituants qui dans le mélange forment une seule phase.
- Dans un mélange liquide on peut exprimer (K_c) seulement !
  " " " gazeux " " " " et K_p.

- **Coefficient de dissociation (α) :**

$$\alpha = \frac{\text{Nbr de moles du réactif dissociés}}{\text{" " " " " initiales}}$$

Équilibre hétérogène :

Un équilibre qui donne un mélange entre des constituants formant plus d'une phase. Exp. (S) : liquide + solide / solide + gaz / liquide + gaz

Remarque :

- Les liquides et les solides sont négligeables devant les gaz en consentrat° et en pression
- liquide > ~~gaz~~ solide.

- Déplacement d'un équilibre :

la loi de Lechatelier :

Dans un équilibre chimique, toute modificat° d'un paramètre de l'équilibre entraine un déplacement dans le sens qui s'oppose à cette modification

①. La température : (T)

- Si T ↑ ⇒ déplacement vers le sens endothermique ($\Delta H > 0$)
- si T ↓ ⇒ " " " " exothermique ($\Delta H < 0$)

②. La pression : (P)

sachant que : $P_T V = n_T RT$

si : P_T ↑ ⇒ L'équilibre se déplace dans le sens de ↓ du Nbr de mole ($\Delta n = n_f - n_i < 0$)

Attention !

Lorsque $\Delta n = 0$ → (P) n'a aucune influence sur l'équilibre !!!

③. La consentration : (C)

[•] ou Nbr de mole d'un constituant ↑ ⇒ déplacement vers le sens de ↓ du constituant.

[•] / Nbr de mole ↓ ⇒ le sens de ↑ du constituant.

- **Relation entre ($\Delta G°$) et (K) :**

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_R^{\circ} - T\Delta S_R^{\circ}$$

$$\Delta G_R^{\circ} = -RT\ln K \Rightarrow K = e^{-\left(\frac{\Delta G_R^{\circ}}{RT}\right)}$$

- Lorsque l'équilibre est liquide : $K = K_C$
- " " " gazeux : $K = K_P$

- **Influence de (T) sur l'équilibre :**

- On peut confirmer la loi de Lechatelier par le calcule en utilisant la loi de Kirschoff :

$$\ln \frac{K_P(T_1)}{K_P(T_2)} = \frac{\Delta H_R^{\circ}}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

Informat° :
Condit°(s) atmosphérique : $P = cste$.

Remarque :
L'équilibre se déplace tjrs dans le sens de l'augmentation de la constante « K_P »

- selon Lechatelier : $T\uparrow \longrightarrow$ le sens $\equiv \Delta H_R > 0 \Rightarrow$ sens ② (pour un exemple)
- selon Kirschoff : $T\uparrow \Rightarrow T_1 < T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$

$\Rightarrow K_P\uparrow$ dans le sens ② $\Rightarrow$ Le déplacement se fait dans le sens ②.



- Les équilibres ioniques : (Acide - Base)

Définitions :

1). Théorie d'Arrhénius :

- **Acide** : un corps qui peut libèrer des "H^+" en solution.
- **Base** : un " " " " ($\bar{O}H$) " "

* l'inconvénient de cette théorie c'est que on ne peut pas l'appliquer à tous les composés.

Exp : NH_3 (base) ⟶ ?? ne libène pas ($\bar{O}H$).

2). Théorie de Brönsted :

- **Acide** : un corps capable de liberer les protons (H^+) en solut°.
- **Base** : " " " " fixer " " " " " -

* D'après cette théorie, les rα(s) "acide - base" s'expriment par l'échange des protons.

$$AH + H_2O \longrightarrow A^- + H_3^+O$$
Acide

$$B + H_2O \longrightarrow B^+H + \bar{O}H$$
Base

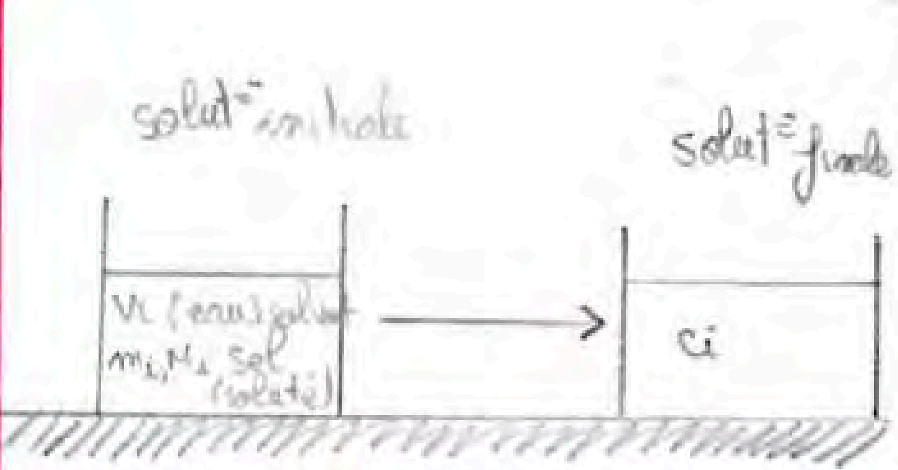
3). Théorie de Lewis :

- **Acide** : un corps capable de capter des électrons. [case(s) vide(s)]
- **Base** : " " " " liberer " " " . [doublet(s) libre(s) non-liant(s)].

2). Loi de dilut° d'Oswald :

$c_i = \frac{n_i}{V_i}$ et $n_i = \frac{m_i}{M_i}$

Exp : NaCl : M(NaCl) = M(Na) + M(Cl)

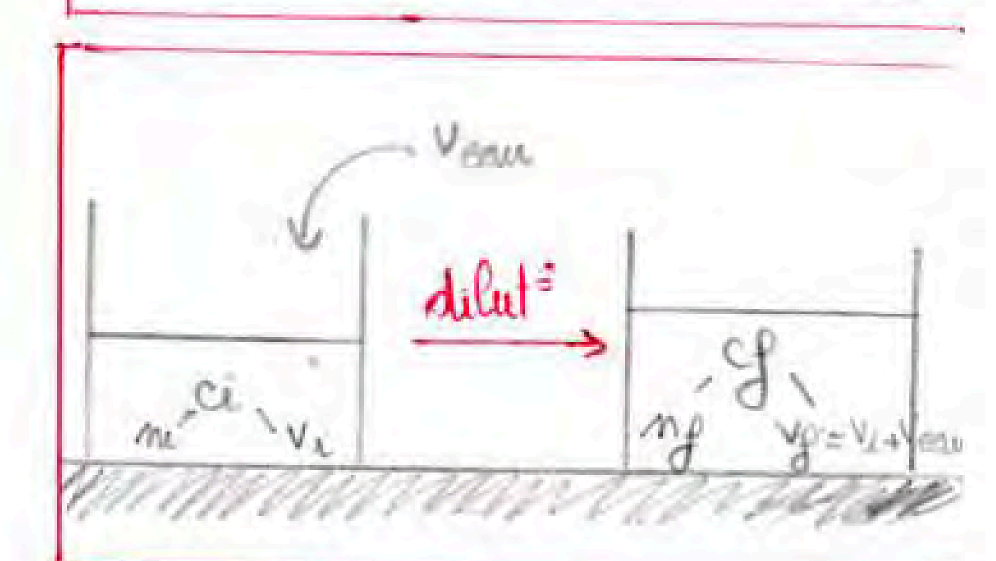


• **Loi de dilution :**

Nb !

$V_f = V_i + V_{eau}$

$c_i \times V_i = C_f \times V_f$



3). La normalité (N) :

Définit° :

Nbr d'équivalent - gramme d'un soluté dans 1 litre de solution = Nbr de moles de H^+ libérées (acide) ou capter (base) d'un soluté / 1 litre de solution.

• **Cas général :** $N = p \times M$ tq : p = Nbr de $H^{\oplus}$ échangés.

4). Force des acides et des bases :

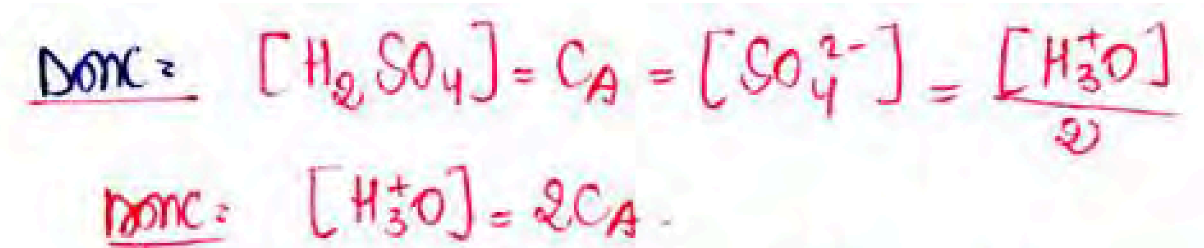
(A). Force des acides :

• **Acide fort :** se dissocie totalement en solution.

Exemple :

	$H_2SO_{4(aq)}$ +	$2H_2O_{(l)}$ ⟶	$2H_3O^+_{(aq)}$ +	$SO_{4(aq)}^{2-}$
t = 0	C_A	/	0	0
t = tf	0	/	$2C_A$	C_A

(13)



Donc : $[H_2SO_4] = C_A = [SO_4^{2-}] = \frac{[H_3O^+]}{2}$



Donc : $[H_3O^+] = 2C_A$.

- **Acide faible :** Se dissocie partiellement (un équilibre) en solut°.

	AH +	$H_2O \rightleftharpoons$	A^- +	H_3O^+
$t=0$	C_A	/	0	0
$t=t_{eq}$	$C_A - C_x$ $C_A(1-\alpha)$	/	C_x αC_A	C_x αC_A

$[AH]_f = C_A - C_x$; $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = C_x$

$$\alpha = \frac{C_x}{C_A} \Rightarrow C_x = \alpha . C_A$$

$$K_C = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][H_2O]} \quad \text{et} \quad K_C \times [H_2O] = K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_A = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_A$$

B. Force des bases :

- **Base forte :** Se dissocie totalement.
- **Base faible :** Se dissocie partiellement.

	B +	$H_2O \rightleftharpoons$	BH^+ +	OH^-
$t=0$	C_B	/	0	0
$t=t_{eq}$	$C_B - C_x$ $C_B(1-\alpha)$	/	C_x αC_B	C_x αC_B



$[BH^+] = [OH^-] = C_x = \alpha C_B$

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_B$$

tq: K_B = cst de basicité.

Remarques:

① - Les acides faibles sont généralement des composés organiques capables de libérer H^+. (ROOH)

② - Les bases faibles sont généralement des composés organiques capables de capter H^+ + les amines.

5) - L'auto-dissociation de l'eau.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ à 25 °C

tq: K_e = cste de dissociation de l'eau.

sachant que: $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M

5) - le PH:

$PH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-PH}$

a - le PH d'un acide fort:

Condit°: $C_A \gg 10^{-7}$

$PH = -\log C_A$; $PH = -\log N_A$

• Si "C" est un monoacide: N = M

b - le PH d'un acide faible.

$PH = -\log \alpha C_A$ tq: $\alpha C_A = C_x = [A^-]_f = [H_3O^+]_f$ (Produits)

ou bien: $PH = \frac{1}{2}(PKa - \log C_A)$ ⟹ Valable que pour les acides faibles.

c). Base forte :

$$PH = -\log Ke + \log C_B$$ ou $$PH = 14 + \log C_B$$

$$PH = 14 + \log N_B$$

$N_B = M_B$ si c'est une monobasique

d). Base faible :

$$PH = 14 + \log \alpha C_B$$

tq $\alpha C_B = C_\alpha = [BH^+]_f = [OH^-]_f$ (Produits)

ou bien : $$PH = 7 + \frac{1}{2}(PK_A + \log C_B)$$

7). Solution tampon : (ST)

- c'est une solut° faible
- Son PH est généralement "cte" / varie très peu
- la valeur du "PH" d'une (ST) est tjs proche / identique au PKA

$$[PKa - 1 < PH < PKa + 1]$$

- On détermine le PH d'une solut° tampon :

$$PH = PKa + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

tq : $[Base] = \frac{n_B}{V_T}$; $[Acide] = \frac{n_A}{V_T}$

- On obtient une solut° tampon ds 2 cas :

1° : La demineutralisat°

2° : Lorsque on mélange un acide faible + sa base conjuguée (son sel)

ou : base faible + son acide conjugué (son sel)

Dosage acido-Basique :

1). Montage du dosage :

C = connue
V = connu

Solut° inconnue: C = ? ; V = connu

A' la neutralisat° :

$n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$

Si : $n_{H_3O^+} > n_{OH^-}$ ⇒ excès en acide

Si : $n_{OH^-} > n_{H_3O^+}$ ⇒ excès en base

2). Dosage d'un acide fort par une base forte :

a) A° de neutralisation :

$n_A = n_B$
$V_T = V_A + V_B$

$HCl + NaOH \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$

A.F B.F ↳ Ion neutre

$PH = 7 \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$PH = -\lg[H_3O^+]$
$PH = 7$

	HCl	$+ NaOH$	$\longrightarrow Na^+, Cl^- + H_2O$ (sel)
$t=0$	n_A	n_B	0
$t=t_f$	0	0	$n_A = n_B = n_{sel}$

Solut° neutre

b) $n_A > n_B$ (excès d'acide) :

C = ? ; nature de la s° ; PH = ?

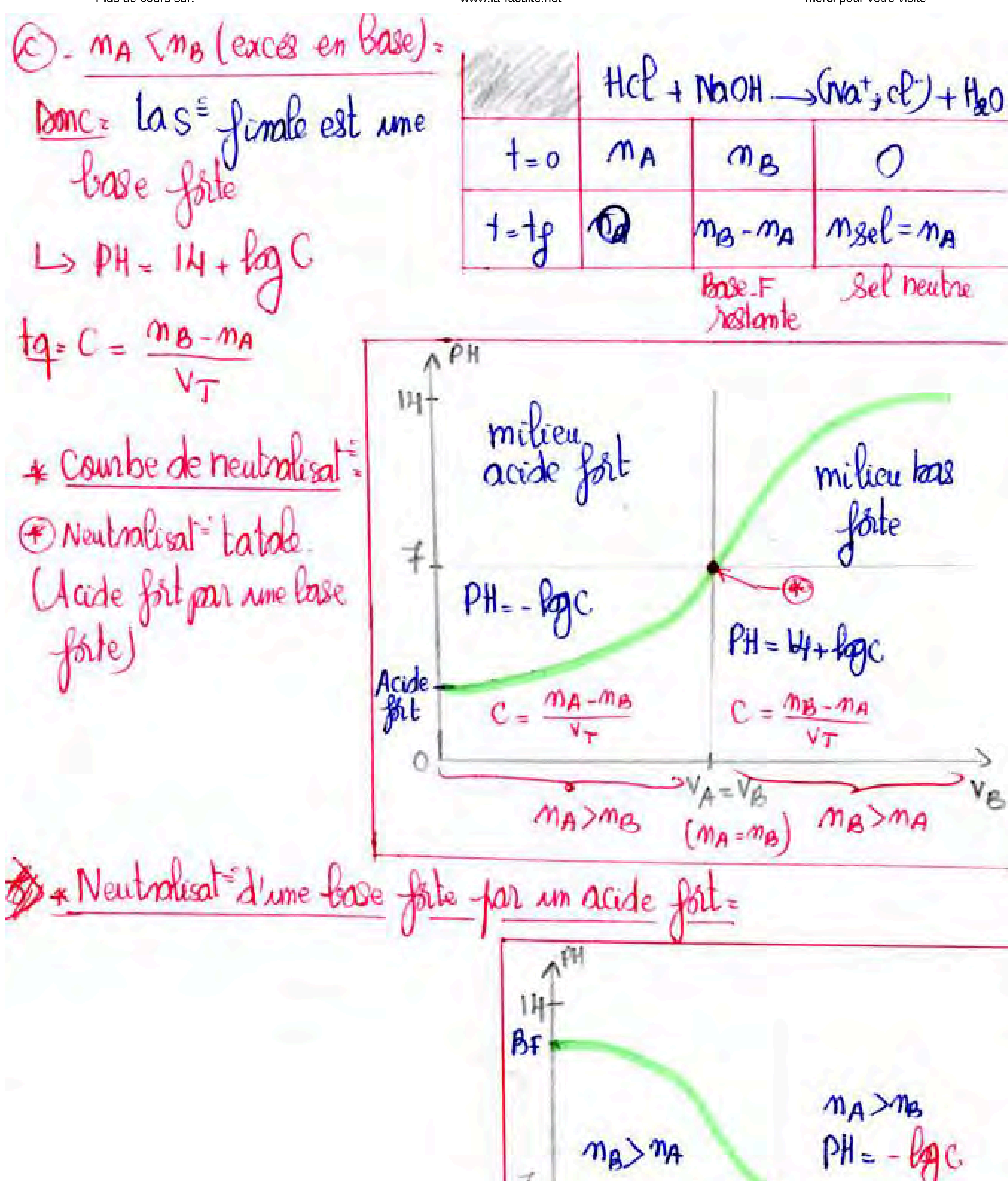
	HCl	$+ NaOH$	$\longrightarrow (Na^+, Cl^-) + H_2O$
$t=0$	n_A	n_B	0
$t=t_f$	$n_A - n_B$	0	$n_{sel} = n_B$
	Acide fort restant		Sel neutre

Donc : La solut° finale est acide fort

↳ $PH = -\lg C$ tq :

$$C = \frac{n_A - n_B}{V_T}$$





(c) - $n_A < n_B$ (excès en base):

Donc: la s° finale est une base forte

↳ $pH = 14 + \log C$

tq: $C = \frac{n_B - n_A}{V_T}$

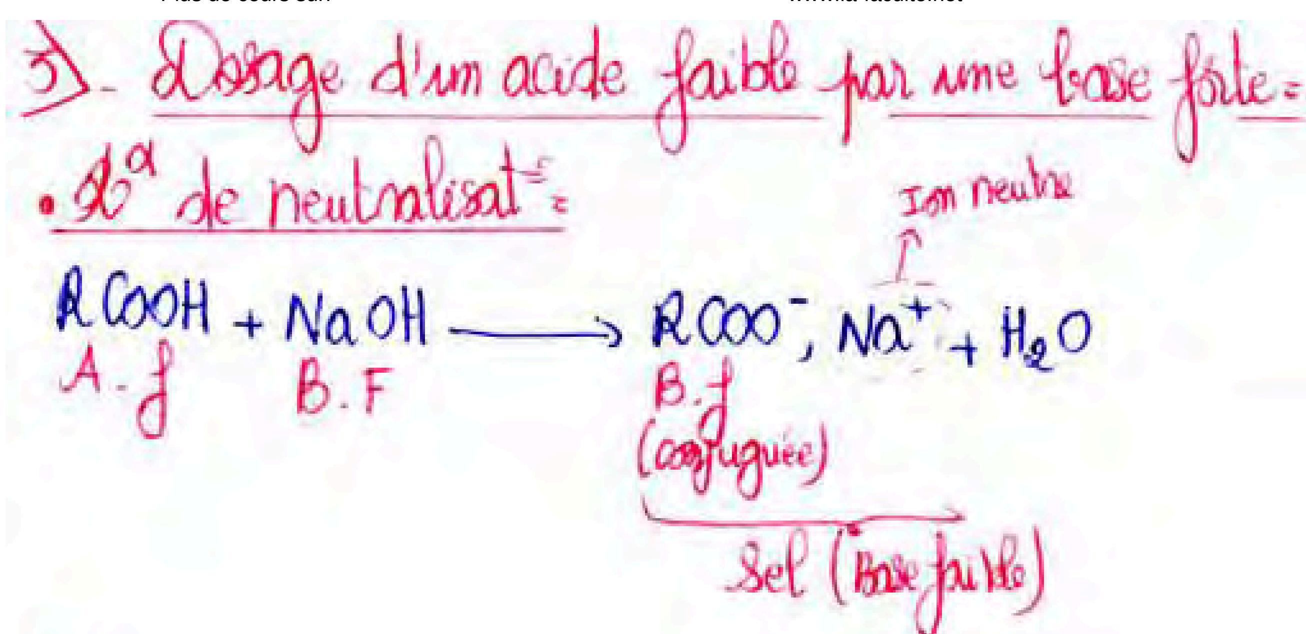
	$HCl + NaOH \rightarrow (Na^+ ; Cl^-) + H_2O$		
t=0	n_A	n_B	0
t=tf	0	$n_B - n_A$	$n_{sel} = n_A$
		Base F restante	Sel neutre

* Courbe de neutralisat°:

(*) Neutralisat° totale (Acide fort par une base forte)

* Neutralisat° d'une base forte par un acide fort:

(18)



3). Dosage d'un acide faible par une base forte :

• Réaction de neutralisation :

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOO^-, Na^+ + H_2O$$

RCOOH : A.f ; NaOH : B.F ; $RCOO^-$: B.f (conjuguée) ; Na^+ : Ion neutre

$RCOO^-, Na^+$: Sel (Base faible)

a) $n_A = n_B$: (Neutralisation totale)

$$PH = 7 + \frac{1}{2}(PKa + \log C_{sel})$$

tq : PKa $(RCOOH / RCOO^-)$

et : $C_{sel} = \frac{n_{sel}}{V_T} = \frac{n_A}{V_T} = \frac{n_B}{V_T}$

	RCOOH +	NaOH →	$RCOO^-, Na^+ + H_2O$
t = 0	n_A	n_B	0
t = tf	0	0	$n_{sel} = n_A = n_B$
			Sel (Base f)

b) $n_A < n_B$: (Excès en base forte)

Donc : la solution finale est une B.F

$$PH = 14 + \log C_{S}$$

	RCOOH +	NaOH →	$RCOO^-, Na^+ + H_2O$
t = 0	n_A	n_B	0
tf	0	$n_B - n_A$	$n_{sel} = n_A$
		B.F Restante	Sel (B.f)

c) $n_A > n_B$ (excès en acide faible) :

Donc : la solution est tampon.

$$PH = PKa + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

tq : $[Base] = [RCOO^-]_f = \frac{n_B}{V_T}$

$[Acide] = [RCOOH]_f = \frac{n_A - n_B}{V_T}$

	RCOOH +	NaOH →	$RCOO^-, Na^+ + H_2O$
	n_A	n_B	0
	$n_A - n_B$	0	$n_{sel} = n_B$
	Acide f restant		Sel (B.f)

$$\Rightarrow PH = PKa + \log \frac{n_B}{n_A - n_B}$$

Cas particulier :

$n_A > n_B \longrightarrow n_B = \frac{n_A}{2}$ $(n_A = 2n_B)$

1/2 neutralisation :

$$PH = PKa + \log \frac{\frac{n_A}{2}}{n_A - n_B} = PKa$$

3). Dosage d'une base faible par un acide fort :

$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^{+}, Cl^{-}$

B.f · A.F — sel : acide conjugué faible

A). $n_A = n_B$ [Neutralisation] :

	NH_3 + HCl	$\longrightarrow$	NH_4^+, Cl^-
t = 0	$n_B = n_A$		0
t = tf	0	0	$n_{sel} = n_A = n_B$

Solution finale : sel avec caractère A. faible

Donc : $PH = \frac{1}{2}(PKa - \log C_{sel})$

tq : $C_{sol} = C_{sel} = \frac{n_{sel}}{V_T} = \frac{n_A}{V_T} = \frac{n_B}{V_T}$

B). $n_A > n_B$ [excès en acide fort] :

	NH_3 + HCl	$\longrightarrow$	NH_4^+, Cl^-
t = 0	$n_B < n_A$		0
t = tf	0	$n_A - n_B$	$n_{sel} = n_B$

A. F restant — Sel = acide faible

Solution finale : Acide fort

Donc : $PH = -\log C_{solut}$

tq : $C_{solut} = \frac{n_A - n_B}{V_T}$

C). $n_A < n_B$ [excès en base faible] :

	NH_3 + HCl	$\longrightarrow$	NH_4^+, Cl^-
t = 0	$n_B > n_A$		0
t = tf	$n_B - n_A$	0	$n_{sel} = n_A$

B.f restante — Sel = acide faible

Solution finale : solution tampon

Donc : $PH = PKa + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$

tq : $[Base] = \frac{n_B - n_A}{V_T}$

$[Acide] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{n_{sel}}{V_T}$

$\Rightarrow PH = PKa + \log \frac{n_B - n_A}{n_A}$

Remarque :

- Le PH d'une solut° tampon varie très peu ≃ 0.
- l'effet de la dilut° n'a aucune influence sur le PH d'une solut° tampon.

* **Cas particulier :** $n_B > n_A \Rightarrow n_A = \frac{n_B}{2}$

$\Rightarrow$ solution tampon **Donc :** $PH = PKa + \log \frac{n_B - n_A}{n_A} = PKa + \log \frac{n_B + \frac{n_B}{2}}{\frac{n_B}{2}}$

ce qui donne que : $PH = PKa$ (c'est la ½ neutralisat°).

- **La courbe de neutralisat° :**

Chapitre 4 : Sels peu solubles.

Solubilité : (S)

- C'est la quantité du sel dissou ds un solvant approprié (eau).
- Son unité est : mol/l ou : g/l. tq :

$$[S] = mol/l = \frac{[S]g/l}{M}$$

$AB_{(s)} \rightleftharpoons$	$A^{n+}_{(aq)}$ +	$B^{n-}_{(aq)}$
C_S	0	0
$C_S - S$	S	S

K_S = produit de solubilité

tq : $K_S = [A^{n+}][B^{n-}]$

Donc : $K_S = S^2$ (mol/l)

2ème cas :

	$A_nB_{m(s)} \rightleftharpoons$	nA^{m+} +	mB^{n-}
t = 0	C_S	0	0
t = tf	$C_S - S$	nS	mS

sachant que : $[A^{m+}] = nS$ et $[B^{n-}] = mS$

$$K_S = (nS)^n \times (mS)^m = m^m \times n^n \times S^{n+m}$$

Application :

sachant que : "$AgCl_{(s)}$" est un sel peu soluble.

- calculer "S" de ce sel si : $pK_S(AgCl) = 9,8$.

Solution : on a : $pK_S = 9,8$ donc : $K_S = 10^{-9,8}$

	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons$	$Ag^+_{(aq)}$ +	$Cl^-_{(aq)}$
t = 0	C_S	0	0
t = tf	$C_S - S$	S	S

$K_S = [Ag^+][Cl^-] = S^2$

Donc : $S = \sqrt{K_S}$

- Effet d'ion commun : B^{n-} est un ion commun entre 2 solut°.

tq : $[B^{n-}] = C$

$$AB_{(s)} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} A^{n+}_{(aq)} + B^{n-}$$

B^{n-} ↓ Augmenté

Sel (AB) peu soluble A^{n+} B^{n-} B^{n-}

• Selon la loi de Lechatelier : si on ajoute / augmente la [·] de l'un des deux ions du sel ⟹ déplacement de l'équilibre ds le sens de ② ⟹ la solubilité ↓

- On dit que : l'effet de l'ion commun ne favorise pas la dissolut° du sel !

	$AB_{(s)} \rightleftharpoons$	$A^{n+}_{(aq)}$	$+ B^{n-}_{(aq)}$
t = 0	C_s	0	0 + C
t = tf	$C_s - S'$	S'	$S' + C$

$[A^{n+}] = S'$

$[B^{n-}]_T = S' + C$

Donc : $K_s = S'(S' + C)$

ce qui donne : $S'^2 + CS' - K_s = 0$ tq : $\Delta = C^2 - 4(1)(-K_s)$

Donc : $S'_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} < 0$ on ne le prend pas !

$S'_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$ ⟹ $S' \ll S$ ⟶ l'effet d'ion commun !

- Effet de la température : T ↑ ⟹ S ↑

- Effet du PH : "PH" modifie la solubilité ⟺ l'un des ions est acide / Basique. [PH ↑ ⟹ OH^- ↑].

~~Exp~~ • Formation d'un sel : • On calcule $P_i = [A^+]_i [B^-]_i$ (Π ionique)

① $P_i > K_s$ ⟶ format° du sel

② $P_i < K_s$ ⟶ Dissolution

③ $P_i = K_s$ ⟶ saturat°.

Chapitre 5 : Oxydo - Réduction

- **Oxydation** : R^d de perte d'électrons d'un réducteur.

$$Red \rightleftharpoons n\acute{e} + OX$$

- **Réduction** : R^d de fixation d'électrons d'un oxydant

$$OX + n\acute{e} \rightleftharpoons Red$$

- **Déterminer le Nbr d'électrons ds une r^d Red-Ox ?**

≡ **Calculer le Nbr / Degré d'oxydation :**

① - Ds un corps simple : D.O = 0.

② - Ds une molécule : Σ D.O = 0

③ - Ds un ion : Σ D.O = charge portée par l'ion.

④ - Pour l'atome (H) : DO(H) = +I

Sauf : Na^+H^- ; Li^+H^- ..... (I_A)

⑤ - Pour l'atome (O) : DO(O) = -II

Sauf : $H_2O_2 \longrightarrow DO(O) = -I$

$2(+I) + 2X = 0 \Longrightarrow X = -I$ Donc : DO(O) = -I

- **Le potentiel Red-Ox** : (Cste propre à chaque couple OX / Red) [condit° standard]

$$\Delta G° = -n \mathcal{F} . E°(ox/Red)$$

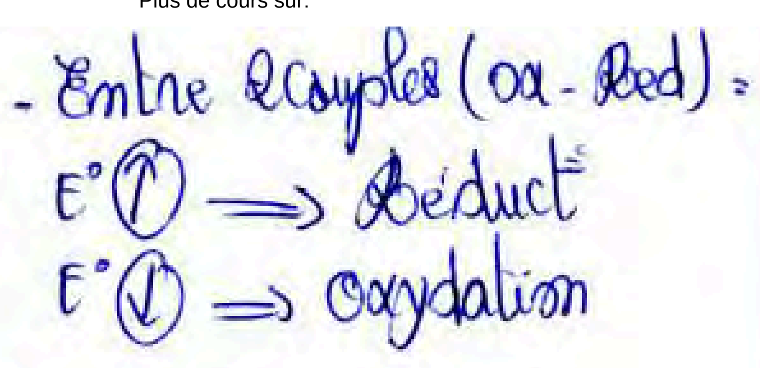
tq : n = N^bre d'é

$\mathcal{F}$ = cste de Faraday = 96500C

E°(OX-Red) = potentiel Red-Ox du couple

ΔG° = variat° d'enthalpie libre standard.

Obj : Déduire le couple qui conduit à la r^d d'oxidat° et le couple qui conduit à la r^d de réduction.



Oxydant | E_0 | Réducteur :

Ox_1 — Red_1

Ox_2 — Red_2

↑ P. oxydant

↓ P. Réducteur

[Conditions normales] :

• Équation de Nernst :

$$E_{(ox/Red)} = E^{\circ}_{(ox/Red)} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[ox]}{[Red]}$$

Chapitre 6 : La cinétique chimique

$V_R^0 = -\frac{d[A]}{dt}$; $V_P^0 = +\frac{d[B]}{dt}$

Remarque :

Les lois de vitesse des réactions chimiques sont toujours exprimées en fonction des réactifs !!

$V = k[A]^\alpha$

V : vitesse du réactif à l'instant "t"

[A] : concentrat° du réactif "A" restante à l'instant "t".

k : constante de vitesse.

α : ordre de la rᵃ.

- **Loi d'Arhenius :**

$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$

A : cste d'Arhenius

R : cste des gaz parfaits

T : température

Ea : Energie d'activation

- **L'Energie d'activation : "Ea"**

c'est l'energie nécessaire pour transformer le réactif → produit !

- **Augmenter la vitesse d'une rᵃ :** [v↑ ⇒ k↑]

- Augmenter "T" : T↑ ⇒ v↑ et k↑
- Diminuer l'"Ea" : Ea↓ ⇒ v↑ en ajoutant un catalyseur !

Voir le dernier exercice !!
↳ Partie cours [Mr Saadi]



